

学 位 論 文 題 名

Growth and Properties of Indium Phosphide by Molecular Beam Epitaxy Using Phosphorus Compounds

（燐化合物を用いた分子線エピタキシ法による燐化インジウムの成長と物性）

学位論文内容の要旨

Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体は、伝統の Si 半導体材料に比べて、高移動度と優れた光学特性を有し、高速電子デバイス、高効率光デバイスの作製に欠かせない材料である。その中でも特に GaAs と InP は、実用に適当な禁制幅をもち、しかも半絶縁性が得られるため、光電子集積回路の実現に最も期待されている。さらに、デバイスの大規模化、超微小化に伴い、材料の高電界ドリフト特性と熱伝導性が重要となるが、この二つの点においては、InP は GaAs を上回っている。これにかかわらず、InP に関する基礎研究及び応用研究は GaAs と比較して、現状では大きく遅れている。この主たる原因は、燐元素の高蒸気圧と発火性に起因する InP 結晶成長の困難さにある。このことはことに高真空を利用する分子線エピタキシャル成長（MBE）において最も重大である。このため、現在、InP 成長装置では、大容量の真空ポンプ及び燐発火に対する特別な対処が必要である。MBE 法は、半導体の成長のみではなく、その表面界面物性の研究に有力な手段であるため、MBE 法による InP の成長の困難さが、基礎および応用において重要な InP の表面界面特性の研究にも遅れをもたらしている。

MBE 法による InP の成長では、燐ソースとして、赤燐のような元素ソースと InP、 PH_3 のような化合物ソースが用いられる。赤燐ソースの場合、得られる燐分子は付着率の低い P_4 であり、しかも蒸気圧が高いため、燐分子線の制御及び残留燐の排気が困難となる。これに対して、化合物ソースは熱分解による燐分子線を作るため、付着率の高い P_2 分子が得られる。さらに、この P_2 分子線強度は、固体状の InP の場合、熱分解温度が高かつ蒸気圧が低いため、セル温度により、また、ガス状の PH_3 の場合、供給流量から、ともに精密に制御できる。

本論文は、このような背景のもとで、燐化合物である多結晶 InP および PH_3 を用いて、MBE 法により InP を成長する場合の成長法および成長膜の物性を研究したものである。具体

的には、これらの化合物磷ソースによる InP 成長膜の諸物性を明らかにすると共に、諸物性の成長条件に対する依存性を解明して、最適化条件を明らかにしている。特に、多結晶 InP ソースは通常の GaAs 用の標準型 MBE 装置でも使用できるという実用上優れた特長を持つので、その使用条件と成長過程、結晶の完全性、電氣的、光学的特性などをはじめて詳しく調べている。論文は9章からなる。各章の要旨を以下に示す。

第1章は、序論である。化合物半導体における InP の重要性、その応用の可能性を簡潔に述べている。また、InP の MBE 成長の現状をまとめ、問題点を指摘したと共に、本研究の位置づけを明らかにしている。

第2章では、本研究に用いた MBE 成長装置の構造と特徴が説明されている。また、多結晶 InP ソースの熱分解特性、基板の準備及び成長の手順も述べている。

第3章では、本研究に用いた成長膜の各評価法の原理、装置の構成と性能、評価の目的と方法を述べている。この中に、光電子分光法 (XPS)、オージェ電子分光法 (AES)、X線回折法 (XRD)、ホール測定およびフォトルミネセンス (PL) などが含まれている。

第4章は、多結晶 InP を磷ソースとして用いた MBE 法による InP の成長法をまとめたものである。まず、InP 基板の熱清浄化を行う際、磷分子線のほか、砒素分子線も用い、この二つの清浄化の優劣を比較した。その結果、磷分子線より、砒素分子線を用いた方が再現性よくかつより良い基板表面が得られることが明らかにされた。また、多結晶 InP の磷分子線の良好な制御性に基づき、Migration-Enhanced Epitaxy (MEE) 法により InP の成長も行い、このソースの有効性を証明した。さらに、MBE 法と MEE 法における成長条件及び成長過程を反射高速電子回折法 (RHEED) によりその場観察評価した。特に、MEE 成長中の RHEED パターンのユニークな振舞いを考察した結果、(001) InP の In 安定化面には、 (2×4) 再構成が存在しうることを指摘し、その構造モデルを提案している。

第5章では、多結晶 InP ソースによる InP 膜の結晶の質について評価した結果を述べている。適当な成長温度により良好な表面モロロジおよび結晶性を有する InP 膜が MBE 法と MEE 法ともにより得られること、MEE は MBE より低い成長温度でも、良質な InP 膜の成長ができることが明らかにされた。XPS、AES および二結晶 XRD により成長膜を評価した結果、砒素分子線を用いる基板熱清浄化により、基板と成長層の間に約 $10\text{\AA}$ の InAs 界面層が形成したものの、InP 成長層には、砒素の混入は殆どなく、しかも成長条件と膜の結晶の質に対する明確な影響はないことを明らかにされた。

第6章では、多結晶 InP ソースによる InP 膜の電氣的特性を評価した結果をまとめている。

まず、第4章に述べた二つの基板の熱清浄化方法はInP膜の電気的特性に対する影響がないこと、MBEとMEE法によるInP膜の電気的特性には大差がないことが明らかにされた。アンダーブのInP膜はn形であり、室温における移動度は $1000-3000\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、残留キャリア密度は $8 \times 10^{15} \sim 3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ と幅広く変動し、成長温度に強く依存することが分かった。この依存性は、燐ソースに因らず、MBE成長のInP膜の共有の特徴であることが判明した。温度依存のホール効果測定により詳しく調べた結果、主な残留ドナの活性化エネルギーは約 24meV とかなり大きい値であることを明らかにした。このような強い成長温度依存性と大きい活性化エネルギーとの結果に基づき、残留ドナは不純物ではなく、燐のアンチサイト(P_{As})に関連する欠陥に因るものと結論した。また、これらのInP膜にはドナによる伝導現象が発見され、実験結果と不純物伝導理論を結ぶ方法を導出してから比較した結果、両者がよく一致することが明らかにされた。さらに、活性化エネルギーのドナ濃度の依存性が非伝導-伝導の相転移理論より、定性的のみならず、定量的にもよく理解できることを示した。

第7章では、多結晶InPによるInP膜の光学的特性をPLによる評価した結果をまとめている。PLピークの位置、強度および半値幅などのパラメータを成長温度の依存性の観点から評価した結果、同じ成長温度の場合、MEE成長のInP膜はMBE膜より、発光強度が大幅に増加すると共に、半値幅もやや小さいことが明らかにされた。これはMEE膜の非発光の深い準位がMBE膜より大幅に減少したと結論された。一方、PLピーク位置はキャリア密度に依存するが、MBE膜とMEE膜はほぼ同じ依存性が示されたため、発光に寄与する準位が同じであることが結論された。また、他の燐ソースによるInP膜に比べた結果、多結晶InPソースによるMBEとMEE膜ともは半値幅が劣らないことが分かった。さらに、二つの基板熱清浄化の方法によりPL特性に対する影響がないが明らかにされた。

第8章では、 PH_3 を用いたガスソースMBEによるInPの成長をまとめている。成長中のRHEEDパターン及びその輝度振動を調べた結果、InP(001)面のRHEEDパターンは低い燐圧の場合(2×4)、高い燐圧の場合(2×1)であることを示した。また、成長速度は、In分子線強度のみに決定されるという従来の考え方と違って、 PH_3 流量にも依存し、上記のRHEEDパターンと深く関わることを明らかになった。 (2×1) パターンの場合、 PH_3 流量の増加と共に、成長速度が遅くなり、これは隣の過剰付着によりIn原子の格子点への移動が阻害されたためと結論した。成長膜の電気的特性の PH_3 依存性もこの結論を支持している。一方、 (2×4) パターンの場合、適正成長領域と燐不足領域という二つの領域が認められた。In分子線強度を一定とした場合、成長速度は、前者では PH_3 流量に依存せず、In分子線強度により

決められ、後者では逆に燐圧により制限され、余った In 原子が表面に蓄積することが明らかにされた。このような表面における In の蓄積量が10原子層以上でも、2次元の成長が依然可能であることが示された。

第9章は、本論文の結論である。

学位論文審査の要旨

主査	教授	福井孝志
副査	教授	長谷川英機
副査	教授	田頭博昭
副査	教授	澤田孝幸

インジウム (InP) は、高い電子移動度および飽和速度、実用に適した禁制帯幅、半絶縁性などの特質により、高速電子デバイスとその集積回路、光デバイスおよび光電子集積回路材料として有望視されている。この InP の分子線エピタキシャル (MBE) 成長の燐ソースとしては、通常、元素燐が用いられる。しかし、これには蒸気圧が高い、および発火性があるという難点があり、InP に関する基礎研究及び応用研究が GaAs と比較して、遅れている原因の一つとなっている。

本研究は燐化合物である多結晶 InP およびホスフィン (PH_3) を燐ソースとして用いる InP の MBE 成長条件と成長膜の物性を検討したものである。論文は9章からなり、各章の要旨を以下に示す。

第1章は、本研究の背景、目的と意義および構成を述べている。

第2章は、本研究に用いた MBE 成長装置の構成と成長法を述べている。また、ソースとして用いる多結晶 InP の熱分解特性についても述べている。

第3章は、本研究で成長膜の評価に用いたX線回折法、ホール測定、フォトルミネセンス (PL)、光電子分光法およびオージェ電子分光法の原理、測定装置の構成と性能を述べている。

第4章は、多結晶 InP を燐ソースとして用いた MBE 法による InP の成長法について述べている。InP 基板の熱清浄化を燐分子線と砒素分子線で行う場合を比較し、砒素分子線の方が再現性よく、より良い基板表面を与えることを示した。さらに、多結晶 InP ソースは、燐分子線

の制御性が良好であり、マイグレーションエンハンスドエピタキシ（MEE）モードの成長が可能であることを初めて示した。また、このとき成長中の（001）InP の In 安定化面の表面再構成が、（2 x 4）となることを示し、その構造モデルを提案している。

第5章は、多結晶 InP ソースによる InP 膜の結晶の質を評価している。MBE モードと MEE モードのいずれの場合も、適当な成長条件により良好な表面モロロジおよび結晶性を有する InP 膜が得られることを示し、その条件を明らかにしている。また、砒素分子線による基板熱清浄化では、 $10\text{\AA}$ の InAs 界面層が形成されるものの、InP 成長層内には、砒素の混入は殆どないことを明らかにしている。

第6章は、多結晶 InP ソースによる InP 膜の電気的特性を評価した結果をまとめている。アンダーの InP 膜は n 形であり、室温における移動度は $1000\text{--}3000\text{cm}^2/\text{Vs}$ を示す。残留キャリア密度は $8 \times 10^{15} \sim 3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ と、成長温度に強く依存して幅広く変化することを示し、しかもこの依存性が、磷のソースに因らず、MBE 成長 InP 膜の共通の特徴であることを示した。さらに、ホール効果の温度依存性の測定を行い、その結果が、非伝導-伝導の相転移を含む不純物伝導の理論でよく説明できることを示し、そして、約 24meV と大きく活性化エネルギーをもつ残留ドナは、不純物の混入に因るものではなく、成長機構に伴って生ずるストイキオメトリに関連する欠陥に因るものと推論している。

第7章は、多結晶 InP ソースによる InP 膜の光学的特性を PL 法で評価している。PL ピークの位置、強度および半値幅の成長温度の依存性を調べた結果、同じ成長温度の場合、MEE 成長の InP 膜は MBE 膜より発光強度が大幅に増加すると共に、半値幅も小さいことが示された。これより、MEE 膜の非発光の深い準位が MBE 膜より大幅に減少することが結論されている。

第8章は、ホスフィンを用いたガスソース MBE 法による InP の成長の結果をまとめている。成長中の RHEED パターン及びその輝度振動を調べた結果、InP（001）面の RHEED パターンは低い磷圧の場合（2 x 4）、高い磷圧の場合（2 x 1）であることを見出した。また、成長速度は、それが In 分子線強度のみにより決定されるという従来の考え方と異なり、ホスフィン流量にも依存し、しかもそれが RHEED パターンと深く関係していることを明らかにした。そして、これらの振舞いを、条件によって生じる磷の過剰付着や In 原子の表面蓄積の機構によって、総合的に説明している。

第9章は、本論文の結論である。

これを要するに、本論文は、磷化合物を磷ソースとして用いたインジウム磷の MBE 成長について、成長モード、成長条件と成長膜の物性を検討し、いくつかの有益な新知見を得たものであ

り、半導体工学の進歩に寄与するところが大きい。

よって著者は、博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。